

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003252

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-054727
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 4 7 2 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

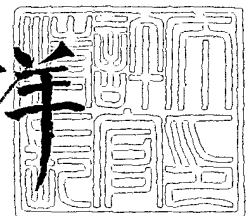
J P 2 0 0 4 - 0 5 4 7 2 7

出 願 人
Applicant(s): 横 浜 ゴ ム 株 式 有 限 公 司
日 本 ゼ オ ン 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 4 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2002425
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 7/00
C08L 9/00
B60C 1/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 城川 隆

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 網野 直也

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
【氏名】 中村 昌生

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
【氏名】 遠藤 孝一

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418
【包括委任状番号】 0318018

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム 5 0 重量%以上並びにトルエン膨潤指数が 1 6 ～ 7 0 の共役ジエン系ゴムゲル 5 ～ 3 0 重量%を含むゴム組成物を厚さ 1 . 5 mm ～ 6 mm のアンダートレッドとして用いた空気入りタイヤ。

【請求項 2】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位 4 8 . 5 ～ 9 9 重量%、芳香族ビニル単量体単位 5 0 ～ 1 重量%及び多官能性単量体単位 0 ～ 1 . 5 重量%からなる請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】

前記共役ジエン系ゴムゲルがスチレン含量が 5 ～ 3 0 重量%のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムゲルである請求項 1 又は 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】

アンダートレッド用ゴム組成物の動的弾性率 E' が 6 MPa 以上である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の空気入りタイヤ。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【技術分野】

【0001】

本発明は空気入りタイヤに関し、更に詳しくは高弾性率で比較的厚いゲージの加工性の良いアンダートレッドを配置した、操縦安定性に優れた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

制動性能の向上、操縦安定性の向上及び低燃費化の目的で、高弾性率でかつ比較的厚ゲージのアンダートレッドを用いることが一般的に行われている（例えば特許文献1～4参照）。しかしながら、高弾性率でゲージを厚くするとアンダートレッドの加工性において問題が生じる。高弾性率にするためには、一般的には例えば小粒径のカーボンブラックを多量配合することが行われている。その結果、未加硫時の粘度が高く、押出時の発熱が多くなるため、押出加工中に焼けが発生し易くなる。また、ゲージを厚くすると、押出時の発熱が多くなるため、やはり焼け易くなる。更に、粘度が高いと押出ダイスウェルも高くなり、押出物がシュリンクし易くなる。

【0003】

また、特許文献5には、トルエン膨潤指数が16～70である共役ジエン系ゴムゲル、並びに当該ゴムゲルを硫黄で架橋し得るゴムに配合して、良好な機械特性を保持したまま、優れた耐摩耗性、低発熱性を示すゴム組成物が得られることが開示されている。しかしながら、特許文献5には、アンダートレッドの押出加工性を改良する技術は開示されていない。

【0004】

【特許文献1】 特開平5-178011号公報

【特許文献2】 特開平9-176384号公報

【特許文献3】 特開平9-227720号公報

【特許文献4】 特開平9-150606号公報

【特許文献5】 特開2002-60437号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明は前述の従来技術の問題点を排除して、高弾性率で加工性に優れたアンダートレッドを、比較的厚いゲージにて配置することにより、操縦安定性に優れた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム50重量%以上並びにトルエン膨潤指数が16～70の共役ジエン系ゴムゲル5～30重量%を含むゴム組成物を厚さ1.5mm～6mmのアンダートレッドとして用いた空気入りタイヤが提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、加工性を改善しつつ、高弾性率なアンダートレッドを比較的厚いゲージで配置して、操縦安定性に優れた空気入りタイヤを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明者らは、アンダートレッド用ゴム組成物に特定のゴムゲルを配合することにより、未加硫時の粘度が低減し、更に押出發熱性が低減し、そして押出シュリンクが低減することを見出し、本発明に至った。これは我々の目的とするアンダートレッドの加工性改善に最適であり、しかも、弾性率を上げる方向の物性が得られるので理想的である。

【0009】

本発明の空気入りタイヤのアンダートレッド用として使用するゴム組成物は、ゴム成分として、(i)天然ゴム(NR)及び/又はポリイソプレンゴム(IR)をゴム分全体の50重量%以上、好ましくは50~80重量%、(ii)その他の任意的なジエン系ゴム、例えば各種ポリブタジエン(BR)、各種スチレンブタジエン共重合体ゴム(SBR)をゴム全体の0~45重量%並びに(iii)共役ジエン系ゴムゲルをゴム全体の5~30重量%、好ましくは10~20重量%を使用する。NR及び/又はIRの配合量が少な過ぎるとタックが低下するので好ましくない。共役ジエン系ゴムゲルの量が少な過ぎると加工性改良効果が十分に発現しないので好ましくなく、逆に多過ぎると加硫物の伸びの低下等が発生するので好ましくない。

【0010】

本発明において使用する共役ジエン系ゴムゲルは、トルエン膨潤指数が16~70、好ましくは20~65、より好ましくは20~40のものである。

【0011】

共役ジエン系ゴムゲルのトルエン膨潤指数が小さいと、補強剤を配合したゴム組成物のムーニー粘度が上昇して加工性が低下したり、加硫物の伸びが低下したりする。また、逆にこの指数が大きいと加硫物の伸びが低下する。共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン膨潤指数は、ゲルのトルエン膨潤時の重量と乾燥時の重量から、 $(\text{ゲルのトルエン膨潤時の重量}) / (\text{乾燥時の重量})$ として計算される。具体的には、以下のようにして測定する。即ち共役ジエン系ゴムゲル250mgをトルエン25ml中で24時間振とうして膨潤させる。膨潤したゲルを遠心分離機により、400,000m/秒²以上の遠心力がかかる条件で遠心分離し、膨潤したゲルを湿潤状態で秤量し、次いで70℃で恒量になるまで乾燥し、乾燥後のゲルを再秤量する。これらの秤量値から、 $(\text{湿潤状態でのゲル重量}) / (\text{乾燥後のゲルの重量})$ で計算してトルエン膨潤指数を求める。

【0012】

本発明で使用するゴムゲルとしては、好ましくは、トルエン不溶分が10重量%以上80重量%未満、より好ましくは20~70重量%である。トルエン不溶分が10重量%未満では、ゴムゲルを配合した効果が十分に発揮されないおそれがあり、トルエン不溶分が80重量%以上では混練加工性や機械的特性が低下するおそれがある。この共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン不溶分は、#100メッシュカゴ(Wg)にゴムゲル0.5g(Wo)を1mm角程度に裁断して入れ、トルエン中に室温(25℃)で24時間保管し、引き上げる。次いで真空乾燥して乾燥後の重量(W)を秤量する。これらの秤量値から、 $\text{トルエン不溶分} = (W - Wg) / Wo \times 100 (\%)$ を求める。

【0013】

本発明で使用する共役ジエン系ゴムゲルは、共役ジエン単量体単位48.5~99重量%、芳香族ビニル単量体単位50~1重量%及び多官能性単量体単位0~1.5重量%からなるものが用いられる。

【0014】

前記共役ジエン単量体単位としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等が挙げられる。1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが最も好ましい。当該単量体単位が48.5重量%未満であると低発熱性が悪化し、99重量%を超えると押出加工性改善効果が不十分となる。

【0015】

前記芳香族ビニル単量体単位としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、p-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-4,6-ジクロルスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。スチレンが好ましい。当該単量体単位が50重量%を超えると低発熱性が悪化し、1重量%未満であると押出加工性改善

効果が不十分となる。

【0016】

本発明で使用する共役ジエン系ゴムゲルにおいては、ゲル構造を効率よく形成させるために、架橋作用を有する多官能単量体を用いることが好ましい。そのような多官能単量体としては、少なくとも2個の、好ましくは2～4個の共役ジエン単量体と共重合し得る炭素-炭素2重結合を有する化合物であり、具体例としては、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル芳香族化合物；アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリルなどの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の不飽和エステル化合物；フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、トリメリット酸トリアリルなどの多価カルボン酸の不飽和エステル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレートなどの多価アルコールの不飽和エステル化合物；1, 2-ポリブタジエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、N, N'-m-フェニレンマレイミドなどが挙げられる。これらは単独又は任意の混合物として使用することができる。なかでも、ジビニルベンゼンが好ましい。ジビニルベンゼンには、オルト体、メタ体及びパラ体があるが、単独で使用しても、これらの任意の混合物として使用してもよい。

【0017】

これらの架橋作用を有する多官能単量体は、主に重合反応時に共役ジエン系ゴム粒子内でゲル構造を生成させ、共役ジエン系ゴムゲルのトルエン膨潤指数を適宜調製するために任意的に使用するものであり、通常、全単量体100重量%に対して1.5重量%程度以下で、好ましくは0.1～1重量%、より好ましくは0.1～0.5重量%、特に好ましくは0.2～0.4重量%使用される。

【0018】

本発明において使用する共役ジエン系ゴムゲルは、上述したように共役ジエン単量体単位として1, 3-ブタジエンを、芳香族ビニル単量体単位としてスチレンを使用したスチレン-ブタジエン共重合体ゴムゲルが好ましい。当該スチレン含量は5～30重量%であるのが、押出加工性向上のために好ましく、より好ましくは5～25重量%、更に好ましくは5～20重量%である。

【0019】

本発明に係るアンダートレッド用ゴム組成物は動的弾性率 E' が6MPa以上であるのが操縦安定性向上のため好ましく、7MPa以上であるのが更に好ましい。

【0020】

本発明の共役ジエン系ゴムゲルの製造方法は、特に限定されるものではなく、(1)架橋性単量体を用いて乳化重合により直接重合する、(2)乳化重合反応を高転化率、例えば、転化率90重量%程度以上まで継続することによりラテックス粒子中でゲル構造を生成せしめる、(3)乳化重合で製造されたゲル構造をもたないジエン系ゴムラテックス粒子を架橋作用を有する化合物で後架橋させる、(4)溶液重合で得られたゴム重合体の有機溶剤溶液を水中で乳化剤の存在下に乳化し、得られた乳化物を、有機溶剤を除去する前または除去した後に、架橋作用を有する化合物で後架橋させるなどの方法によって製造できるが、前記(1)の架橋性単量体を用いて乳化重合により直接製造する方法が好ましく、その場合、重合温度は0～60℃、好ましくは5～40℃、更に好ましくは10～30℃である。過度に温度が高いと架橋の制御が難しくなり、低いと生産性が落ちるおそれがある。重合転化率は通常10～90%で、好ましくは50～80%、更に好ましくは60～75%である。転化率が過度に低いと所定のトルエン膨潤指数をもったゴムゲルが得られず、過度に高いと架橋が進み、所望の膨潤指数が得られないおそれがあるため、機械的特性が悪化するおそれがある。

【0021】

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラック、シリカなどの補強剤（フィラー）、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑性剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤

を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫してゴム組成物として使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【実施例】

【0022】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0023】

実施例 1～2 及び比較例 1～5

【0024】

サンプルの調製

表 I に示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 1.8 リットルの密閉型ミキサーで 3～5 分間混練し、 $165 \pm 5^\circ\text{C}$ に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を 8 インチのオープンロール混練し、ゴム組成物を得た。

得られたゴム組成物の未加硫物性（ムーニー粘度）を測定した。次に、この組成物を $15 \times 15 \times 0.2 \text{ cm}$ の金型中で 160°C で 20 分間プレス加硫して目的とする試験片（ゴムシート）を調製し、加硫物性を評価した。結果を表 I に示す。

【0025】

各例において得られた組成物の未加硫物性及び加硫物性の試験方法は以下の通りである。

評価試験法

E' （動的弾性率）： 20°C における動的弾性率を、岩本製作所製の動的粘弾性測定用スペクトロメーターを使用して、初期歪み 10%、動歪み $\pm 2\%$ 、周波数 20 Hz で測定。

ムーニー粘度：JIS K6300 に従い、L 型ローターにて 100°C において測定。

【0026】

ダイスウェル：モンサント製プロセッサビリティテスター（MPT）を用い、温度 100°C 、 $L/D = 20$ 、せん断速度 100 SEC^{-1} にてダイスウェルを測定した。L はダイスの長さを、D はダイスの直径を示す。

【0027】

押出加工性：ムーニー粘度、ダイスウェル及びアンダーゲージより、押出加工性を判定した。低ムーニー粘度、低ダイスウェル、低アンダーゲージであるほど、一般に押出加工性は良好である。

非常に良い：◎、良い：○、悪い：×で評価した。

【0028】

操縦安定性：乾燥路面におけるテストドライバーによる実車官能試験（条件：タイヤサイズ：195/65R15、テストドライバー 2 人による、実車フィーリングの平均）。

良い：○、やや悪い：△、悪い：×で評価した。

【0029】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配合 (重量部)							
RSS#3	55	55	70	70	55	67	55
SBR	15	15	15	15	15	15	15
BR	15	15	15	15	15	3	15
ゴムゲル-1	15	15	15	15	15	15	15
ゴムゲル-2	15	15	15	15	15	15	15
ゴムゲル-3	15	15	15	15	15	15	15
カーボン N339	60	60	60	60	60	60	60
アロマトイル	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	3	3	3	3	3	3	3
硫黄	2	2	2	2	2	2	2
促進剤 CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アンダーゲージ (mm)	4.0	4.0	1.0	4.0	1.0	4.0	4.0
評価							
E'	7.0	6.5	6.5	6.5	7.0	6.0	6.2
ムーニー粘度 (MPa)	55.0	53.0	65.0	65.0	55.0	65.0	63.0
ダイスウエル (ML ₁₊₄)	43.0	46.0	55.0	55.0	43.0	54.0	53.0
押出加工性 (%)	○	○	○	×	○	×	×
操縦安定性	○	△	×	○	×	○	△

【0030】

表 1 脚注

RSS#3 : 天然ゴム

SBR : Nipol 1502 (日本ゼオン製スチレンブタジエン共重合体ゴム)

BR : Nipol 1220 (日本ゼオン製ポリブタジエン)

【0031】

ゴムゲル-1 : SBR、結合スチレン量 12 重量%、ジビニルベンゼン量 0.3 重量%、トルエン膨潤指数 22、トルエン不溶分 : 79 重量%

ゴムゲル-2 : SBR、結合スチレン量 5 重量%、ジビニルベンゼン量 0.3 重量%、ト

出証特 2005-3035353

ルエン膨潤指数 25、トルエン不溶分: 78 重量%
 ゴムゲル-3: SBR、結合スチレン量 4 重量%、ジビニルベンゼン量 1.6 重量%、トルエン膨潤指数 4、トルエン不溶分: 92 重量%

なお、トルエン膨潤指数及びトルエン不溶分は前述の方法を述した。

【0032】

上記ゴムゲル-1～ゴムゲル-3は、以下の通りの方法で製造した。

ゴムゲル-1～ゴムゲル-3の製造

耐圧反応容器中に、水 180 重量部、乳化剤として不均一ロジン酸カリウム及び脂肪酸ナトリウムを合計で 4 重量部、塩化カリウム 0.1 重量部、表 I I に示す各単量体及び連鎖移動剤（t-ドデシルメルカプタン）を仕込み、攪拌しながら内温を 12℃とした後、ラジカル重合開始剤としてクメンハイドロパーオキサイド 0.1 重量部、ソジウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート 0.15 重量部および硫酸第二鉄 0.04 重量部を添加して重合反応を開始した。重合転化率がおおよそ 50%の時に、追加連鎖移動剤（t-ドデシルメルカプタン）を表 I I の通り添加した。重合転化率が約 70%になるまで 12℃で反応を継続した後、ジエチルヒドキシルアミン 0.1 重量部を添加して重合反応を開始した。

次いで、加温し、減圧下で約 70℃にて水蒸気蒸留により残存単量体を回収した後、生成共重合体 100 重量部に対して、乳化剤で乳化した 0.1 重量部相当の老化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 I R G A N O X 1520 L）を添加した。次いで、得られたラテックスを塩化ナトリウム/硫酸溶液の中に加え凝固した。生成したクラムを取り出し、十分に水洗した後、50℃減圧下で乾燥し、ゴムゲル-1～ゴムゲル-3を得た。

【0033】

【表 2】

表 I I

	ゴムゲル-1	ゴムゲル-2	ゴムゲル-3
1, 3-ブタジエン	85	92.7	93.4
スチレン	14.7	7	5
ジビニルベンゼン	0.3	0.3	1.6
連鎖移動剤	0.28	0.29	0.29
追加連鎖移動剤	0.01	0.01	0.01

(単位: 重量部)

【0034】

アロマオイル: 昭和シェル石油製デソレックス 3 号

亜鉛華: 正同化学工業製酸化亜鉛 3 種

ステアリン酸: 日本油脂製

老化防止剤: フレキシス製老化防止剤 S A N T O F L E X 6 P P D

硫黄: 鶴見化学工業製金華印油入微粉硫黄

促進剤 CBS: フレキシス製 S A N T O C U R E C Z

【産業上の利用可能性】

【0035】

以上の通り、本発明に係るゴム組成物は、高弾性率で加工性も改善されるため、例えば空気入りタイヤのアンダートレッドとして有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高弾性率で比較的厚いゲージのアンダートレッドを配置した加工性及び操縦安定性に優れた空気入りタイヤの提供。

【解決手段】 天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム 50 重量%以上並びにトルエン膨潤指数が 16 ～ 70 の共役ジエン系ゴムゲル 5 ～ 30 重量%を含むゴム組成物を厚さ 1.5 mm ～ 6 mm のアンダートレッドとして用いた空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 7 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 7 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社